

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-218639

(43)Date of publication of application : 31.08.1990

(51)Int.Cl.

C07C 57/04

C07C 51/41

(21)Application number : 01-038744

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 17.02.1989

(72)Inventor : SASAKI TAKASHI

(54) PREPARATION OF ZINC ACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject compound in a high yield by reacting acrylic acid with a zinc compound in an organic acid, adding a higher fatty acid to the reaction product under heating, drying the mixture and further adding the higher fatty acid or a zinc salt thereof to the dried mixture.

CONSTITUTION: Acrylic acid is reacted with a zinc compound in an organic solvent and the reaction product is mixed with a higher fatty acid (e.g. stearic acid) and dried to give a zinc acrylate. The prepared zinc acrylate is mixed with the higher fatty acid or a zinc salt thereof to provide a non-coagulating zinc acrylate. The method permits to readily recover the reaction solvent and synthesize the zinc acrylate in a high yield. The non-coagulating zinc acrylate exhibits excellent high dispersibility and gives golf balls having excellent vulcanization physical properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-218639

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月31日

C 07 C 57/04
51/417457-4H
7457-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸亜鉛の製法

⑯ 特 願 平1-38744

⑰ 出 願 平1(1989)2月17日

⑱ 発 明 者 佐々木 隆 兵庫県西宮市樋ノ口町1-1-23 甲武寮

⑲ 出 願 人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸亜鉛の製法

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶媒中でアクリル酸と亜鉛化合物とを反応させた後、高級脂肪酸を加熱下に添加攪拌し、次いで乾燥するアクリル酸亜鉛の製法において、得られたアクリル酸亜鉛に更に高級脂肪酸またはその亜鉛塩を添加、混合することを特徴とするアクリル酸亜鉛の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は非凝集性のアクリル酸亜鉛の製法に関する。

(従来の技術)

アクリル酸亜鉛は種々の工業的用途に用いられ、例えばゴム組成物に配合して加硫物性を改善することが知られている。

従来、このアクリル酸亜鉛を得る方法としては溶媒中でアクリル酸と亜鉛化合物を反応させ、更

に反応完結後溶媒を減圧除去したり、濾過後減圧乾燥する方法が知られている。この方法によると反応生成物が反応器の内壁や攪拌翼に著しく固着したり、大きな塊状になったりする凝集の問題を生じ、収率が著しく悪くなる。また、溶媒を減圧により除去する際、生成したアクリル酸亜鉛の中に含まれている溶媒が飛散するが、この時同時にアクリル酸亜鉛も激しく飛散するため収率が悪く、また溶媒の回収が困難と成り、経済的な損失も大きいという欠点があった。

(発明の解決しようとする課題)

上記欠点を解消するために種々の検討がなされてきた。例えば、本出願人による特公昭63-13420号公報には、溶媒中でアクリル酸と亜鉛化合物とを反応させた後、ステアリン酸等の高級脂肪酸を加えて加熱攪拌し、次いで乾燥することにより、アクリル酸亜鉛を脂肪酸でコーティングする方法が提案されている。この方法によれば、収率も高く、凝集の問題もある程度改善できた。

しかしながら、本発明者が上記方法を更に検討

したところ、乾燥時コーティングに剥離や粒子の崩壊が生じてアクリル酸亜鉛のそのものの表面が露出したものが存在することが解った。このアクリル酸亜鉛表面の露出は小さな凝集塊の生成あるいはゴム組成物に配合した場合に分散不良等をおこすものと考えられる。

(課題を解決するための手段)

本発明はこの剥離あるいは崩壊したものを再度高級脂肪酸を添加することによりアクリル酸亜鉛の性能をより改善し得ることを見出し、本発明をなすに到った。

即ち、本発明は有機溶媒中でアクリル酸と亜鉛化合物とを反応させた後、高級脂肪酸を加熱下に添加攪拌し、次いで乾燥するアクリル酸亜鉛の製法において、得られたアクリル酸亜鉛に更に高級脂肪酸またはその亜鉛塩を添加、混合することを特徴とする非凝集性アクリル酸亜鉛の製法を提供する。

本発明の前半の部分、即ち、アクリル酸亜鉛を形成し、乾燥するまでの工程は特公昭63-13

ルコンプレッションが飲かくなり好ましくない。

反応溶媒中にアクリル酸を仕込み乳化させた後、亜鉛化合物を添加し、ニーダー、パンバリーミキサー等の装置を用いて攪拌しながら反応させる。反応温度は特に限定されないが90℃以下が好ましい。あまり高温になると一部重合が起こり、純度が落ちる。反応時間は通常約1時間である。

アクリル酸と亜鉛化合物との反応液中に最初に添加する高級脂肪酸は炭素数12～30を有する脂肪酸であって、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸またはそれらの混合物が含まれる。好ましくはステアリン酸である。高級脂肪酸はそのままあるいはアクリル酸と亜鉛化合物との反応に用いた有機溶媒に溶解して必要により加熱溶解して添加してもよい。

高級脂肪酸の最初の添加量は、アクリル酸100重量部に対して3～15重量部が好ましい。これより少な過ぎると表面コーティングが不十分になり、また多過ぎるとアクリル酸亜鉛の特性が生

420号と同じであるが、本発明と関連が深いので説明を加える。

本発明に用いられる有機溶媒としては、炭化水素化合物が適し、具体例としてはメタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン等が挙げられる。

本発明で使用するアクリル酸は通常の水によって希釈されていないアクリル酸であるが、若干量の水を含んでいても差支えない。さらにアクリル酸中に含まれているハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合防止剤の混在はなんら支障をきたさない。

本発明で使用する亜鉛化合物は通常粉末状の固体を使用する。亜鉛化合物の具体例として酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛及び重炭酸亜鉛が挙げられる。亜鉛化合物の使用量は、モル比で亜鉛化合物／アクリル酸が約1／2である。亜鉛化合物の量が1：2より少な過ぎると反応物に過剰のアクリル酸が中和されずに残存し、又1：2より多過ぎると一部塩基性塩が生成し、いずれもボー

きなくなるので好ましくない。

高級脂肪酸を添加した後、反応液を加熱下に攪拌する。加熱温度は通常40～90℃、好ましくは60～80℃である。攪拌は全工程中、続ける。コーティング終了後、有機溶媒および水を減圧下に除去して乾燥する。上記工程(以下、第1工程という。)により、高級脂肪酸でコーティングされたアクリル酸亜鉛が形成されるのであるが、本発明者の研究によると乾燥工程においてコーティングされた害の脂肪酸が剥離したり、コーティングされたアクリル酸亜鉛粒子が崩壊して、より小さな粒子になることが確認された。従って、本発明では第1工程により得られたアクリル酸亜鉛を更に高級脂肪酸またはその亜鉛塩で処理する工程(第2工程)に付する。尚、本明細書中において「コーティング」という場合、アクリル酸亜鉛粒子と高級脂肪酸とを混合することによりアクリル酸亜鉛表面に高級脂肪酸が物理的に存在する状態のみならず、高級脂肪酸の酸基とアクリル酸亜鉛との間の何らかの作用による化学的な吸着あるいは結

合も含む概念である。

この第2工程で用いられる高級脂肪酸は第1工程で用いられた高級脂肪酸と同じものでなくてもよい。また、第2工程では上記高級脂肪酸の亜鉛塩を用いることもできる。高級脂肪酸の添加および攪拌等の方法も第1工程と同じである。添加量は最終的にアクリル酸100重量部に対し5~20重量部となるようにする。しかし、第1工程に用いられなかった高級脂肪酸の亜鉛塩はそのまま常温で添加攪拌する。第2工程では有機溶媒を用いていないので、乾燥する必要はない。

(発明の効果)

本発明の非凝集性アクリル酸亜鉛の製法により反応溶媒を良好に回収でき、また高収率でアクリル酸亜鉛を合成することができる。又、本発明の非凝集性アクリル酸亜鉛は、従来のものより高分散性を示し、これを使用して作製したゴルフボールは従来のゴルフボールよりも優れた加硫物性を有する。

(実施例)

いることがわかる。

実施例2

実施例1と同一の方法で乾燥までを行ない、温度を75℃に保って、ステアリン酸60gを加え、30分攪拌混合して、アクリル酸亜鉛1600gを得た。

実施例3

ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛の代わりに、それぞれ60gのバルミチン酸、バルミチン酸亜鉛を使用した点以外は実施例1と同様の操作を行なってアクリル酸亜鉛1605gを得た。

実施例4

実施例1の方法で乾燥まで行ない、バルミチン酸60gを加え、温度を75℃に保って30分攪拌混合してアクリル酸亜鉛1600gを得た。

比較例1

加えるステアリン酸を120gにした他は実施例1と同様の方法で乾燥まで行ない、1回だけコーティングした。アクリル酸亜鉛1600gを得た。

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

酸化亜鉛600gとトルエン2000mlとを500容量のジャケット式ニーダーに仕込み、混練して均一化した。次にアクリル酸1060gを30分間で滴下して混練しながら40~50℃で60分反応させた。反応終了後、混練を続けながらステアリン酸60gを投入し、温度を75℃まで上げ、30分かき混ぜてステアリン酸でコーティングした。次に300~100mmHgの減圧下で2時間加熱して、生成水及びトルエンを留出させ、更に乾燥を続けた。乾燥後、ステアリン酸亜鉛60gを反応物に加え、更に30分かき混ぜ、もう1度コーティングして、アクリル酸亜鉛1610gを得た。

乾燥前のアクリル酸亜鉛の粒子と乾燥後のアクリル酸亜鉛の粒子の顕微鏡写真をそれぞれ第1図および第2図に示す。図から明らかなように乾燥後に粒子が小さくなって、崩壊等の変化が起きて

比較例2

実施例1に於いて、反応終了後のステアリン酸でコーティングする操作を省き、又加えるステアリン酸亜鉛の量を120gにした点以外は実施例1と同様の操作を行なった。尚、減圧乾燥時に飛散や固着によるロスが大きく得られたアクリル酸亜鉛は1050gであった。

試験例

実施例1、2、3、4、比較例1、2の6種の製法で合成したアクリル酸亜鉛について、ゴム分散試験を行なった。

(試験方法)

325 mesh以下に粉碎した各アクリル酸亜鉛をブタジエンゴム100重量部に対して30重量部配合した。6インチロールを40~50℃に熱ため、ゴムをロールに巻き付けて約1分練ってゴムがロールにきれいに巻きついたところでアクリル酸亜鉛を少しずつ混入した。ロールのゲージ幅は、約2mmで行なった。ロール付着分及び落下した分を集め、全部混入した後、切り返しを4回行って

一度冷却した。次にロール温度を60～70℃に上げて上記コンパウンドを巻きつけ、3回程切り返しながら熟入れを行なった後、ロールゲージ幅を約0.5mmにして薄通しを4回行なって、ロールから抜き取った。これをスケールルーペで3×5cmのサンプルを2個観察し、1cm²当たりの凝集塊を算出した。結果を表-1に示す。

表-1

使用したアクリル酸亜鉛	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
凝集塊数(個/cm ²)	0～2	1～3	1～2	2～4	11～16	50以上

実施例1、2、比較例1、2の4種の製法で合された各アクリル酸亜鉛を使用してつくったゴルフボールの加硫物性(コンプレッション、反撥係数、耐久性)試験を行なった。

(ゴルフボールの製法)

表-2に示す組成(重量部)で、各原料を混合し、150℃で30分間加硫成形することにより、平均直径38.5mmのソリッドコアを得た。次いで

表-2

原料(重量部)	組成A	組成B	比較組成A	比較組成B
ポリブタジエンゴム ¹⁾	100	100	100	100
実施例1のアクリル酸亜鉛	31	0	0	0
実施例2のアクリル酸亜鉛	0	31	0	0
比較例1のアクリル酸亜鉛	0	0	31	0
比較例2のアクリル酸亜鉛	0	0	0	31
酸化亜鉛	22	22	22	22
シクミルパーオキサイド	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤 ²⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
コンプレッション ³⁾	103	103	101	89
反撥係数	0.791	0.792	0.781	0.769
耐久性(指数)	117	118	100	75

1)日本合成ゴム社製のBR-11を使用。

2)吉富製薬社製のヨシノックス425を使用。

3)PGA表示によるコンプレッション、

最初のコーティングは、特公昭63-13420号で述べられている方法と同じであるので容易に行なわれ、かつ高収率でアクリル酸亜鉛粉末が

このコアのまわりにアイオノマー樹脂カバーを射出成型することにより被覆してゴルフボールをつくった。

(加硫物性の試験法)

コンプレッション試験はPGA方式により行った。又反撥係数は、測定温度23℃でボールに198.4gの金属円筒物を45m/sの速度で衝突させたときのボールの初速度により求めた。更に耐久性指数は、ボールを45m/sの速度で衝撃板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を比較例1を100とした指数として求めた。

試験結果を表-2に示す。

得られたが、乾燥の前後の粒子を観察すると乾燥前には10～20μmの粒子が乾燥後には5～10μmと約1/2の大きさになっていた。乾燥工程中に粒子の破壊が起こっている可能性があり、従って断面はコーティングされていない可能性がある。これが1回しかコーティングしなかったアクリル酸亜鉛のゴム分散性にやや問題がある原因の1つと思われる。しかし本発明により合成されたアクリル酸亜鉛は2回の表面コーティングがなされているのでほぼ完全にコーティングされており、これをゴム中に配合すると表-1に示されるようにきれいに分散し、凝集塊は見られなかった。また共架橋剤としてこれを配合して作製されたゴルフボールは、特公昭63-13420号の方法で合成したアクリル酸亜鉛を配合して作製したゴルフボールよりも、表2に示されるように加硫物性(硬度、反撥、耐久性)に優れていることが判った。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の乾燥前のアクリル酸亜鉛の

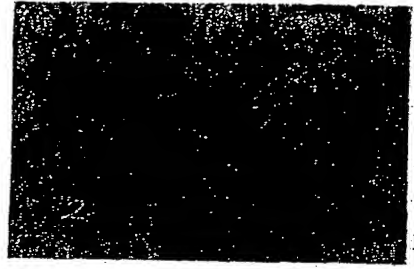
粒子構造を示す顕微鏡写真である。

第2図は実施例1の乾燥後のアクリル酸亜鉛の
粒子構造を示す顕微鏡写真である。

特許出願人 住友ゴム工業株式会社

代理人 弁理士 青山 藤 ほか2名

第1図



第2図

